



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

268 148

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. ⁴

C 01 B 17/38

(21) PV 2650 - 88.N

(22) Přihlášeno 19 04 88

(40) Zveřejněno 12 07 89

(45) Vydáno 31 07 90

(75)

Autor vynálezu

KADLAS PRAVDOMIL ing. CSc., PŘEROV

PÁLFFY ALEXANDER ing. CSc., NERATOVICE

BULIČKA MILAN dr. ing., PŘEROV

(54)

Způsob zpracování odpadní kyseliny sírové

(57) Odpadní kyselina se nejprve známým způsobem zahustí na koncentraci nejméně 60 % hmotnosti a oddělí od vyloučené tuhé fáze. Zahuštěná kyselina se pak smísí s kontaktní H_2SO_4 o minimální koncentraci 92 % hmot. Na směs obsahující nejméně 74 % účinné složky. Ke směsi se případně přidá až 20 % z hmotnosti obou kyselin suspenze směsné kyseliny z předchozí operace jako ná sada očkovacích krystalků. Získaná řídká suspenze se ochladí na teplotu min. 40 °C a při této se za mírného míchání nechá min. 2 hodiny, načež se tuhá fáze tvořená sírany železa, hořčíku a vanadu účinně oddělí. Tuhé fáze zbavená 74% a víceprocentní směsné kyseliny sírové je pak použitelná jako nosič procesní vody ve výrobě kontaktní kyseliny sírové.

Vynález se týká způsobu úpravy odpadní kyseliny sírové zahuštěním na koncentraci 60 % hmot..

Kyselina sírová odpadající při různých procesech anorganické technologie je kromě znečištění solemi různých kovů i silně zředěná až na koncentraci 20 % hmot. H_2SO_4 . V takové formě je prakticky nepoužitelná a většinou se jednoduše, ale nákladně neutralizuje za vzniku suspenze dihydrátu $CaSO_4$, hydroxidů železa a dalších kovů, což jsou všechno druhotně těžko využitelné byt méně závadné odpady, které je nutno ze suspenze oddělovat.

Odpadní kyselinu sírovou je možné také upravovat např. odpařováním vody na koncentraci 50 % hmot. H_2SO_4 a vyšší. Tímto postupem se výrazně snižuje obsah solí v kapalně fázi a vyloučené sírany doprovodných kovů lze za vhodných podmínek technicky využít. Takto upravená odpadní kyselina sírová má už ohraničené technické použití např. pro výrobu průmyslových hnojiv. Neomezené použití má kyselina sírová zahuštěná na min. koncentraci 92 % hmot., pokud svou kvalitou odpovídá příslušné normě. V tomto případě se již jedná o běžně prodejný výrobek. Odpařování vody z kyseliny na tuto koncentraci je však velmi nákladné a energeticky náročné, takže vynaložené náklady jsou podstatně vyšší než výroba této kyseliny z primárních surovin.

Dalším způsobem likvidace odpadní kyseliny sírové je její termické štěpení za vzniku oxidu siřičitého a sírového, z nichž se pak vyrábí kyselina sírová kontaktním procesem. Nehledě na nákladnost a energetickou náročnost je tento postup pro odpadní kyselinu znečištěnou anorganickými solemi nepříliš vhodný.

Nyní bylo zjištěno, že kyselinu sírovou o koncentraci 92 až 98,5 % hmot., složením odpovídajícím kvalitativní normě, lze při značně nižších nákladech připravit dále popsaným postupem podle vynálezu.

Zředěná odpadní kyselina sírová se známými postupy zahustí na koncentraci minimálně 60 % hmot. H_2SO_4 v kapalně fázi a vzniklá tuhá fáze se účinně oddělí. Aby se obsahu iontů kovů dále snížil, mísí se zahuštěná odpadní kyselina sírová s kyselinou sírovou s koncentrací od 92 % hmot. a výše na směs s minimálním obsahem 74 % hmot. H_2SO_4 . Směs se případně připravuje mícháním složek v suspensi z předchozí operace, použité v množství až 20 % hmot. obou složek, která působí jako násada očkovacích krystalů k usnadnění krystalizace hořečnaté-železnaté soli při snižování teploty na 40 °C a méně. Po dosažení uvedené koncové teploty se suspenze míchá ještě nejméně 2 hodiny.

Proces úpravy je také možné vést kontinuálně tak, že namíchaná směs obou kyselin prochází postupně 2 a více míchanými nádobami, přičemž se teplota v poslední drží na 40 °C a níže. Pracovní objem posledního stupně je tak velký, aby střední doba prodlení protékající suspenze byla minimálně 2 hodiny. Po ukončení vsádkové operace se suspenze vypustí do zásobníku, odkud se podává do zařízení na separaci tuhé fáze. U kontinuálního postupu přitéká suspenze do mezizásobníku plynule. Získaná 74 a více procentní kyselina sírová (hmotnostně) jako rafinovaná odpadní se bez další úpravy použije v ekvivalentním množství jako náhrada procesní vody při výrobě kontaktní kyseliny sírové. V tomto případě se vylučuje malé množství tuhé, obtížně sedimentující tuhé fáze, obsahující směs síranů kovů, obsažených ve výchozí odpadní kyselině sírové, nepřesahující 0,4 % celkové hmotnosti soustavy. Přídavek se řídí tak, aby celkový obsah Fe iontů v kyselině byl max. 0,05 % hmotnosti.

V případě, že je přítomnost i malých množství tuhé fáze v koncentrované kyselině sírové na závadu jejího použití, lze část upravené odpadní kyseliny sírové nahradit při absorpci SO_3 vodou tak, aby byla vyráběna kyselina obsahující max. 0,08 % hmot. iontů železa, 0,02 % hmot. iontů hořčíku, 0,02 % hmot. iontů hliníku a 0,01 % hmot. iontu vanadu. Kyselina takto připravená nevylučuje při teplotě 20 °C a vyšší tuhou fázi.

Příklad 1

300 g zahuštěné 65,1% odpadní kyseliny sírové o teplotě 40 °C, obsahující dále v % hmotnosti 0,11 % Fe, 0,245 % Mg, 0,12 % Al a 0,46 % V iontů bylo smíšeno se 100 g 96,2% směsné kyseliny z předchozích zkoušek použití odpadní kyseliny sírové v suspensi s 80 g 76,1% rafinované kyseliny z předchozí operace. Po smíchání dosáhla teplota směsi 47 °C a za 1 hodinu byla chlazení snížena při nepřerušovaném míchání na 30 °C. Při této teplotě se dále míchala 2 hodiny. Po oddělení tuhé fáze ze vzniklé suspence obsahovala kapalná fáze tyto hlavní ionty v % hmotnosti :

Fe - 0,013; Mg - 0,1; Al - 0,08; V - 0,02 při koncentraci H_2SO_4 76,2 % hmotnosti. Rafinace pomocí 96,1 %-ní směsné H_2SO_4 byla výchozí odpadní kyselina sírová zbavena 82 % Fe, 45 % Mg a 33 % V iontů.

120 g takto získané rafinované 76,2% kyseliny sírové bylo s teplotou 50 °C vliváno současně se 300 g 37% olea do 130 g 98% směsné H_2SO_4 z předchozích pokusů, teplé 50 °C. Po smíchání dosáhla teplota směsi 82 °C a zřetelně se zakalila vyloučenou tuhou fází. Analyzou bylo zjištěno toto složení v % hmotnosti :

H_2SO_4	Fe	Mg	Al	Cr	V
98,85	0,008	0,028	0,024	0,006	0,01

Poměr 76,2% rafinované odpadní H_2SO_4 a 37% olea odpovídá po přepočtu 23,7% podílu původní 65,1% odpadní kyseliny sírové. Získaná směsná 98,85% kyselina sírová obsahem nečistot vyhovovala požadavkům ČSN 651230.

Příklad 2

420 g odpadní kyseliny sírové zahuštěné na koncentraci 62,05 % hmot., obsahující dále 0,24 % Fe, 0,33 % Mg, 0,095 % Al, 0,021 % Cr a 0,013 % hmotnosti V iontů bylo s teplotou 30 °C vliato společně s 220 g 98,5% směsné H_2SO_4 , 60 °C teplé, do 100 g suspence rafinované kyseliny z předchozí operace. Po promíchání dosáhla suspence teploty 56 °C a během 45 minut byla chlazením za nepřerušovaného míchání její teplota snížena na 31 °C. Při této teplotě zrála za nepřerušovaného míchání 3 hodiny. Po oddělení tuhé fáze pak byla získána 77,0% rafinovaná odpadní kyselina sírová, obsahující dále v % hmotnosti tyto významné ionty :

Fe - 0,026; Mg - 0,095; Al - 0,055; Cr - 0,015 a V - 0,007. Z hmotnostní bilance pak vyplynulo, že došlo k tomuto snížení obsahu kationtů proti vstupující kyselině - u Fe o 84 % hmot., a u Mg o 58 % hmot.. Obsah Al a V se snížil na úroveň odpovídající rozpustnosti ve vzniklé kapalně fázi 77,0% H_2SO_4 .

Příklad 3

Do třístupňové aparatury, mající v jednotlivých částech pracovní objem 600 ml, 500 ml a 1000 ml, bylo za trvalého míchání během 15 hodin souběžně nadávkováno 6 000 g zahuštěné 65% odpadní H_2SO_4 a 3 000 g 96% směsné H_2SO_4 z předchozích zkoušek mísení s oleem. Obě kyseliny byly dávkovány s teplotou 45 až 50 °C, při čemž na začátku zkoušky byly první a druhý stupeň zaplněny suspenzí 76% rafinované kyseliny z předchozích zkoušek 35 °C teplé. První a druhý stupeň byly chlazeny přirozeným prouděním vzduchu, ve třetím byla teplota regulována termostatem. Po 2 hodinách dávkování se teploty ve stupních až do konce zkoušky pohybovaly v mezích : I. stupeň 48-51 °C, II. stupeň 36-39 °C, III. stupeň 29-31 °C. Po ukončení zkoušky obsahovala kapalná fáze suspence ve III. stupni v % hmotnosti :

H_2SO_4	Fe	Mg	Al	Cr	V
77,75	0,012	0,095	0,07	0,011	0,007

Rafinační účinek přidavku 96% směsné H_2SO_4 činil pro Fe - 85 %, Mg - 53 %, Cr - 20 % a V - 10 % z hmotnosti těchto iontů, vnášených 65% odpadní kyselinou.

Příklad 4

90 g 76,2% rafinované odpadní H_2SO_4 z příkladu 1 bylo s teplotou 30 °C vliváno současně se 300 g 22% olea o teplotě 50 °C do 350 g předložené čiré 98,2% H_2SO_4 , teplé 60 °C, z předchozích mísoých zkoušek. Po smíchání všech tří složek dosáhla teplota 73 °C. Vzniklá směs byla během 3 hodin ochlazena na teplotu 40 °C aniž došlo k vyloučení tuhé fáze. Směsná kyselina měla toto složení v % hmotnosti :

H_2SO_4	Fe	Mg	Al	V
98,1	0,006	0,018	0,016	0,009

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zpracování odpadní kyseliny sírové, zahuštěné minimálně na koncentraci 60 % hmotnosti a zbavené tuhé fáze, vyznačující se tím, že se tato kyselina smísí s 92% a koncentrovanější kyselinou sírovou tak, aby výsledná koncentrace směsi dosáhla minimálně 74 % hmotnosti, načež se k ní přidá až 20 % z celkové hmotnosti směsi suspenze z předchozího mísení, případně se obě kyseliny dávkují současně do uvedené suspenze, načež se celá soustava ochladí na teplotu 40 °C a nižší, při této teplotě se míchá minimálně 2 hodiny, pak se tuhá fáze oddělí a získaná 74% a koncentrovanější rafinovaná odpadní kyselina sírová se použije jako zdroj procesní vody při výrobě koncentrované kontaktní kyseliny sírové v takovém množství, aby obsah iontů železa v kyselině nepřekročil 0,05 % hmotnosti.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že mísení 60% a koncentrovanější odpadní kyseliny s 92% a koncentrovanější kyselinou sírovou se vede kontinuálně alespoň ve dvou stupních, přičemž se teplota v posledním stupni udržuje na hodnotě 40 °C a nižší a pracovní objem téhož stupně se volí tak, aby střední doba prodlení suspenze v něm byla minimálně 2 hodiny.
3. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že přidavek 74% a koncentrovanější rafinované odpadní kyseliny sírové do absorpčního systému výroby koncentrované kontaktní kyseliny sírové se řídí spolu s přidavkem procesní vody tak, aby absorpční kyselina obsahovala hmotnostně maximálně 0,008 % Fe, 0,02 % Mg, 0,02 % Al a 0,01 % V k zamezení vyloučení tuhé fáze při teplotě 20 °C a vyšší.